

УДК 621

## ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА СПЕКТРОВ ПРИ ИЗМЕРЕНИИ ПРОЦЕНТНОГО СОДЕРЖАНИЯ KCl НА ОСНОВЕ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО КОМПЛЕКСА

И.Ф.Кузмицкий, А.В.Овсянников, А.А.Василенко  
Белорусский государственный технологический университет,  
220630, Республика Беларусь, Минск, Свердлова, 13а  
VasilenkoAA@mail.ru

Поступила в редакцию 25 января 2002 г., после переработки - 5 августа 2002 г.

В данной статье рассмотрен метод фильтрации и математической обработки спектров хлористого калия, приведена математическая модель.

**Кузмицкий Иосиф Фелицианович** – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой АТПиЭ БГТУ г.Минск.

**Область научных интересов:** теория автоматического регулирования, обработка информации, автоматизация производства.

**Автор более 120 опубликованных работ.**

**Овсянников Андрей Витальевич** – кандидат технических наук, доцент БГТУ.

**Область научных интересов:** теория авто-

**матического регулирования, обработка информации, автоматизация производства.**

**Автор более 100 опубликованных работ.**

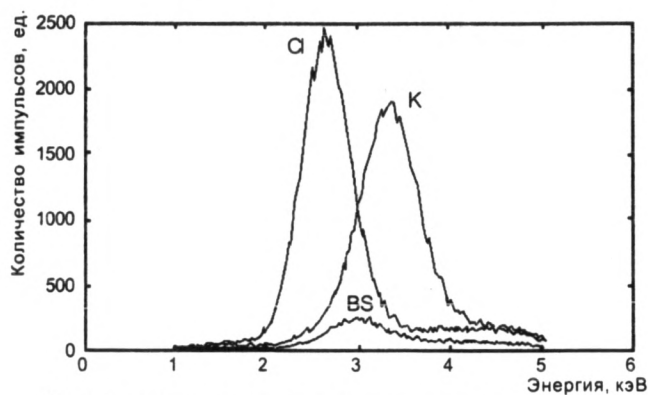
**Василенко Андрей Александрович** – аспирант БГТУ г.Минск.

**Область научных интересов** – теория автоматического регулирования, обработка информации, автоматизация производства.

**Автор 8 опубликованных работ.**

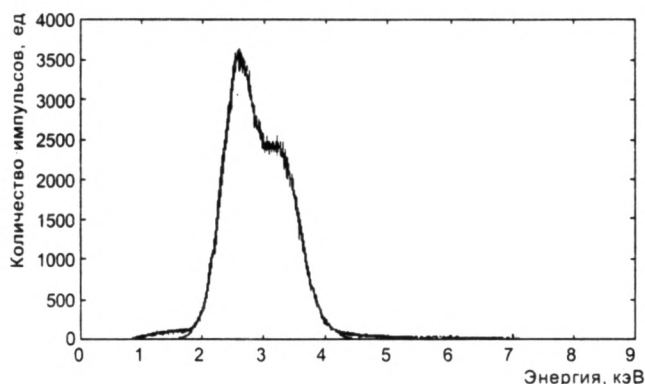
При производстве калийных удобрений актуальным является измерение массовой доли хлористого калия (KCl) как при отгрузке, так и непосредственно в технологическом процессе (на стадиях флотационного или галургического обогащения). При этом содержание массовой доли калия изменяется в широком диапазоне. Например, готовый продукт (концентрат) должен иметь не менее 95 % KCl, хвосты (отходы производства) - 2-5 % KCl, руда - 16-32 % KCl. Также в руде содержится нерастворимый остаток, массовая доля которого для руд Старобинского месторождения составляет 3-12 %. Для решения столь сложных и разнообразных задач применяются современные методы анализа, одним из которых является рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Одна-

ко при анализе происходит наложение спектральных линий калия и хлора, причем спектральные составляющие хлора перекрывают спектр калия (рис.1). Характеристический пик хлора имеет максимум при энергии 2.621 кэВ, а характеристический пик калия - при энергии 3.312 кэВ. Также в этом энергетическом диапазоне имеется спектральная составляющая от аргона (энергия 2.957 кэВ), что вносит погрешность в измерение. Решить данную проблему можно увеличивая чувствительность и разрешающую способность детектора или с помощью методов фильтрации и статистической обработки сигналов. Последний метод наиболее предпочтительный, так как позволяет использовать уже имеющееся аналитическое оборудование.



**Рис.1.** Распределения рентгеновского измерения для образца, зарегистрированные рентгенофлуоресцентным атомизатором X-Met 920 XRT: K - пик калия; Cl - пик хлора; BS - фон

Как видно из рис.2, распределение KCl имеет случайный характер. Поэтому для обработки необходимо применить методы и алгоритмы, которые позволяют оценить параметры этого распределения. Например, кубический сплайн является детерминированной функцией, т.е. не является законом распределения. Можно применить моментные фильтры второго порядка в рамках гауссовского закона. Ряд методов требует достаточно точного аналитического описания формы линии, хотя нет единого мнения о способе выбора такого аналитического выражения.



**Рис.2.** Распределение KCl 93,58 % (серый) и аппроксимация пробы с помощью пакета Matlab (черный)

Однако известно, что такое простое выражение, как распределение Гаусса, часто непригодно [1]. Известен метод пиков, где одним из самых важных этапов является вычисление площадей пиков, положений их максимумов и разрешения [2]. Неизвестные параметры, входящие в аналитические выражения кривых для описания пиков, находятся с помощью метода наименьших квадратов. В качестве модельной функции выбирают гауссиан. Метод наименьших квадратов является оптимальным при обработке измерений с погрешностями, распределенными по нормальному закону. Если это предположение нарушается,

то данный метод становится неоптимальным и возникает необходимость в других методах оценки. Большинство методов разделения малоэффективны из-за трудоемкости и значительного числа существенных ограничений на область применимости.

В нашем случае мы будем предполагать, что в общем полученное распределение спектральных составляющих не подчиняется гауссовскому закону.

Измерение массовой доли KCl на ПО «Беларуськалий» (г.Солигорск) проводилось на рентгенофлуоресцентном анализаторе X-Met 920 XRT фирмы Metorex (Финляндия) с титановым фильтром (20 мкм), напряжение на трубке 6 кВ и ток 0,04 мА. Материал анода трубки – медь. Разрешение детектора на линии Mn – 14,4 %.

Полученные экспериментальным путем распределения KCl можно представить как сумму трех распределений:

$$P(E) = q_{Cl}P_{Cl}(E) + q_KP_K(E) + q_{BS}P_{BS}(E), \quad (1)$$

где  $P(E)$  – плотность распределения вероятности хлора (Cl), калия (K) и фона (BS);  $q_i$  – параметр, характеризующий «вес» составляющих плотностей распределения вероятности.

Плотность распределения можно описать как

$$P_i(E) = q_3 \cdot e^{-\frac{|E - q_1|^{q_2}}{q_2}}, \quad (2)$$

Исходя из постановки задачи, требуется определить коэффициенты  $q_1 - q_4$  по полученным  $N$  наблюдениям.

Коэффициенты  $q_1 - q_4$  можно рассчитать из следующего уравнения:

$$\frac{d \ln P(E_0^N)}{dq} = 0, \quad (3)$$

где  $E_0^N = \{E_0, E_0, \dots, E_N\}$ .

Для решения уравнения необходимо знать конкретный вид функции  $P$  [1]. В общем случае уравнение неразрешимо. Однако возможно воспользоваться методом стохастической аппроксимации:

$$q_{i,k+1} = q_{i,k} + D_{k+1} \frac{d \ln P(E_k)}{dq_{i,k}}, \quad i = 1 \dots 4, \quad (4)$$

где матрица  $D_{k+1}$  выбирается специальным образом, соответствующим градиентному методу, псевдоградиентному методу или обратной матрице Гессе.

Данный алгоритм реализован в среде Matlab с помощью функции `curvefit`, которая относительно просто позволяет провести нелинейное оцени-

вание параметров распределения. Аргументами этой функции являются энергия, количество импульсов, формула функции распределения.

Результаты практических исследований показали, что фон по сравнению с распределениями К и Сl является незначительным. Тогда уравнение (1) может быть представлено следующим образом:

$$P(E) = q_{Cl,3} \cdot e^{-\frac{|E - q_{Cl,1}|}{q_{Cl,2}}} + q_{K,3} \cdot e^{-\frac{|E - q_{K,1}|}{q_{K,2}}} \quad (5)$$

Для оценки коэффициентов  $q$  использовались стандартные образцы предприятия ГОСТ 20851.3-98 с содержанием KCl в диапазоне от 91 до 96 %. Экспериментально были получены сле-

дующие коэффициенты для образца с содержанием массовой долей KCl 93,58 % при времени измерения 100 с (рис.2):

для хлора:  $q_{Cl,1}=1,894616631$ ;  $q_{Cl,2}=4-0,155952523$ ;  $q_{Cl,3}=0,003305122$ ;  $q_{Cl,4}=2,57685346$  и для калия:  $q_{K,1}=1,822400808$ ;  $q_{K,2}=0,240781567$ ;  $q_{K,3}=0,002237031$ ;  $q_{K,4}=3,2804041357$ .

Из результатов видно, что коэффициент  $q_4$  - №2 Это доказывает, что распределение не относится к гауссовскому.

Была проведена серия экспериментов, которая подтвердила адекватность полученной модели. Данная модель позволяет производить расчет концентраций с погрешностью, не превышающей  $\pm 0,4$  % (абс.).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Волков В.Ф. Об одном методе разделения перекрывающихся пиков / В.Ф.Волков, С.А.Герасимов, В.Н.Синицин // Заводская лаборатория. 1988. Т.54, № 8. С.42-44.
2. Волков Н.Г. Нахождение оценок параметров рентгенофлуоресцентных спектров методом наименьших

модулей / Н.Г. Волков, В.С. Кондрашов // Заводская лаборатория. 1988. Т. 54, № 6. С.33-36.

3. Чердынцев В.А. Эффективность амплитудного подавления помех с бимодальными распределениями / В.А.Чердынцев, А.В.Овсянников, В.М.Козел // Радиотехника. 1991, № 11. С.8-10.

\* \* \* \* \*

#### PRETREATMENT OF SPECTRUMS AT MEASURING PERCENTAGE KCL ON THE BASIS OF X-RAY FLUORESCENCE COMPLEX

I.F.Kuzmitski, A.V.Ovsyannikov, A.A.Vasilenko

*This article is about a method of a filtration and mathematical processing of spectrums of potassium chloride, the mathematical model is given.*